

WO 02/078113 A1



(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明者らが新開発した負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池における、体積エネルギー密度や重量エネルギー密度のさらなる向上を達成する。また、外部から押圧力が加えられた際などに電池内部での短絡の進行や損傷等を電池の巻回電極体の最外周や最内周付近で防ぐ。巻回電極体(20)の最外周の表面が正極集電体(21a)で覆われている。この正極集電体(21a)は、巻回電極体(20)の最外周の少なくとも1周する部分に亘って外周側表面の正極合剤層(正極活物質層)が省略されており、露呈部分となっている。巻回電極体(20)の最外周の表面が負極集電体(22a)で覆われている場合には、巻回電極体(20)の最外周の少なくとも1周する部分に亘って外周側表面の負極合剤層(負極活物質層)を省略する。

明細書

電池

5 技術分野

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に係り、特に、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される電池に関する。

10 背景技術

近年、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化および長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、二次電池の高容量化および高エネルギー密度化の要求が高まっている。

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム（Li）を吸蔵および離脱することができる材料を用いたリチウムイオン二次電池や、あるいは負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池がある。特に、リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が2054mAh/cm³と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛材料の2.5倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた（例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano 編, Academic Press (1983)）。

ところが、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基づいており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するので、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶

の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もいっそう著しくなる。

そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、
5 リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を新たに開発した。これは、負極にリチウムを吸蔵・離脱することができる炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待できる。

10 ところで、一般に非水質電解液や固体電解質電池では、電池が外部からの力学的な押圧力を受けた際などに電池内部で正極と負極とが短絡するなどして、電池全体の起電力性能の著しい低下や損傷、あるいは発熱、発煙等が生じるおそれがある。特に、本発明者らによる新開発のリチウム二次電池では、上記のように負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和によって表わされるものであるため、従来のリチウム電池より
15 もさらに高容量なものであることから、電池内部での正極と負極との短絡をさらに確実に防ぐことが、より強く要請される。また、従来の電池における内部の構造は一般に、いわゆるベタ塗電極と呼ばれるような帯状の金属箔集電体の表裏両面に活物質を塗布したものを巻回したものであるため、その巻回体の最外周や
20 最内周の表面には、起電力に寄与しない正極活物質層や負極活物質層があり、この部分がエネルギー密度の点で無駄なものとなっている。しかも、このような最外周や最内周に無駄に存在している活物質層は、電池が外部からの力学的な押圧力を受けた際などに最も損傷を受けやすい位置にあるが、電池内部の巻回電極体の材料の力学的な強度はポリマーなどの極めて柔らかい材質のものであるため、
25 この部分で損傷が止まらずに、さらに深い部分にまで損傷が進行しやすいものとなっている。また近年、特にリチウム電池では、いわゆる筒型電池の他に、厚さが数mm程度の薄型電池の形状が一般的なものとなって来ているが、特にこのような薄型電池の場合には、電池内部の巻回構造における厚さの無駄などを少しでも改善することがエネルギー密度を大幅に向上することに寄与するものとなって

いる。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、体積エネルギー密度や重量エネルギー密度のさらなる向上を達成することができ、また外部から押圧力が加えられた際などに電池内部での短絡の進行や損傷等を電池の巻回電極体の最外周や最内周付近で防ぐことが可能なりチウム電池のような電池を提供することにある。

発明の開示

本発明による第1の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、
10 負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、巻回体の最外周の表面が正極集電体によって覆われており、正極集電体は、少なくとも巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側
15 表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有しているものである。

本発明による第2の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、
負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により
20 表わされる電池であって、負極集電体は、少なくとも巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有しているものである。

本発明による第3の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、
負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により
25 表わされる電池であって、巻回体の最内周の表面が正極集電体によって覆われており、正極集電体は、少なくとも巻回体の最内周を1周する部分に亘って内周側表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有しているものである。

また、本発明による第4の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、巻回体の最内周の表面が負極集電体によって覆われており、負極集電体は、少なくとも巻回体の最内周を1周する部分に亘って内周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有しているものである。

また、本発明による第5の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、正極集電体が、外周面および内周面の両方を正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、負極集電体が、外周面および内周面の両方を負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、正極集電体の露呈部分と負極集電体の露呈部分とを前記セパレータを介して重ね合わせたものが、巻回体の最外周に存在しているものである。

また、本発明による第6の電池は、正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、正極集電体が、外周面および内周面の両方を正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、負極集電体が、外周面および内周面の両方を負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、正極集電体の露呈部分と負極集電体の露呈部分とを前記セパレータを介して重ね合わせたものが、巻回体の最内周に存在しているものである。

本発明による第1の電池では、巻回体の最外周の表面が正極集電体によって覆われており、正極集電体は、少なくとも巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有していることにより、

その露呈部分（最外周側表面）の正極活物質層の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部からの押圧力や電池内部に損傷を与えるような外力などが加えられた際に、その正極集電体によって内周側の巻回体が保護される。

- 5 本発明による第2の電池では、巻回体の最外周の表面が負極集電体によって覆われており、負極集電体が、少なくとも巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有していることにより、その露呈部分の最外周側表面の負極活物質層の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部からの押圧力や電池内部に損傷を与える
10 ような外力などが加えられた際に、その負極集電体によって内周側の巻回体が保護される。

- 本発明による第3の電池では、巻回体の最内周の表面が正極集電体によって覆われており、正極集電体が、少なくとも巻回体の最内周を1周する部分に亘って内周側表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有していることにより、
15 その露呈部分の最内周側表面の正極活物質層の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部から押圧力が加えられた際などに、その正極集電体によって外周側の巻回体が保護される。

- 本発明による第4の電池では、巻回体の最内周の表面が負極集電体によって覆われており、負極集電体が、少なくとも巻回体の最内周を1周する部分に亘って
20 内周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有していることにより、その露呈部分の最内周側表面の負極活物質層の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部から押圧力が加えられた際などに、その負極集電体によって外周側の巻回体が保護される。

- また、本発明による第5の電池では、巻回体を少なくとも1周する部分に亘って外周側および内周側の両表面に正極活物質層により被覆されていない露呈部分
25 を有する正極集電体と、前記巻回体を少なくとも1周する部分に亘って外周側および内周側の両表面に負極活物質層により被覆されていない露呈部分を有する負極集電体とを、セパレータを介して重ね合わせたものによって、巻回体の最外周の表面が覆われていることにより、その露呈部分の負極活物質層や正極活物質層

の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部から押圧力などが加えられても、その最外周の正極集電体や負極集電体によって内周側の巻回体が保護される。

5 また、本発明による第6の電池では、巻回体を少なくとも1周する部分に亘って外周側および内周側の両表面に正極活物質層により被覆されていない露呈部分を有する正極集電体と、前記巻回体を少なくとも1周する部分に亘って外周側および内周側の両表面に負極活物質層により被覆されていない露呈部分を有する負極集電体とを、セパレータを介して重ね合わせたものによって、巻回体の最内周の表面が覆われていることにより、その露呈部分の負極活物質層や正極活物質層
10 の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度が向上する。しかも、外部から押圧力などが加えられても、その正極集電体や負極集電体によって外周側の巻回体が保護される。

本発明の他の目的、特徴および効果は、以下の説明によってさらに明らかになるであろう。

15

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施の形態に係る充電を行う対象である二次電池の主要な構成を示した図である。

20 第2図は、第1図に示した二次電池における巻回電極体の一部分を、拡大して示した図である。

第3図は、本実施の形態に係る巻回電極体の最外周付近の構造を示した図である。

第4図は、本実施の形態に係る他の巻回電極体の最外周部分の構造を示した図である。

25 第5A図および第5B図は、本実施の形態に係るさらに他の巻回電極体の最内周部分の構造を示した図である。

第6図は、本実施の形態に係るさらに他の巻回電極体の最外周部分の構造を示した図である。

第7図は、本実施の形態に係る正極の概要構成を示した図である。

第 8 図は、本実施の形態に係る他の正極の概要構成を示した図である。

第 9 図は、本実施の形態に係るさらに他の正極の概要構成を示した図である。

第 10 図は、本実施の形態に係るさらに他の正極の概要構成を示した図である。

第 11 図は、本実施の形態に係る負極の概要構成を示した図である。

5 第 12 図は、本実施の形態に係る他の負極の概要構成を示した図である。

第 13 図は、本実施の形態に係るさらに他の負極の概要構成を示した図である。

第 14 図は、本実施の形態に係るさらに他の負極の概要構成を示した図である。

第 15 図は、本実施の形態に係るさらに他の負極の概要構成を示した図である。

第 16 図は、本実施の形態に係るさらに他の負極の概要構成を示した図である。

10 第 17 図は、本実施の形態に係る薄型電池用の巻回電極体の一例を示した図である。

第 18 図は、本実施の形態に係る薄型の固体電解質電池の一例を示した図である。

第 19 図は、実施例 1 ～ 5 による実験結果を総括して示した図である。

15 第 20 図は、実施例 6 ～ 10 による実験結果を総括して示した図である。

第 21 図は、固体電解質電池の巻回電極体のバリエーションを示した図である。

第 22 図は、本発明のさらに他の負極の概要構成を示した図である。

第 23 図は、本発明のさらに他の巻回電極体の最内周部分の構造を示した図である。

20 第 24 図は、本発明のさらに他の正極の概要構成を示した図である。

第 25 図は、本実施のさらに他の巻回電極体の最内周部分の構造を示した図である。

第 26 図は、本発明のさらに他の正極の概要構成を示した図である。

第 27 図は、本発明のさらに他の負極の概要構成を示した図である。

25 第 28 図は、本発明のさらに他の巻回電極体の最内周部分の構造を示した図である。

第 29 図は、比較例としてベタ塗電極を用いた巻回電極体における最外周付近の構造の一例を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施の形態に係る充電を行う対象である二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆるジェリーロール型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子（Positive Temperature Coefficient；PTC素子）16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウムなどよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。

正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

第2図は第1図に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、巻回体の最内周または最外周に正極21が位置する場合には、

その少なくとも1周分に相当する長さの端部を除いて、対向する一対の面を有する正極集電体21aの両面に正極合剤層21bが設けられた構造を有している。なお、巻回体については後述する。正極集電体21aは、例えば、厚みが $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層21bは、例えば、厚みが $80\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ であり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。ここで、前述の正極合剤層21bの厚みは、正極合剤層21bが正極集電体21aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式 Li_xMO_2 で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)およびチタン(Ti)のうちの少なくとも1種が好ましい。xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 、あるいはオリビン型結晶構造を有する LiFePO_4 なども高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において 600°C ～ 1000°C の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

正極合剤層21bは、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料があげられ、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着

剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリビニリデンフルオロライドなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの1種または2種以上を混合して用いられる。例えば、第1図に示したように正極21および負極22が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

負極22は、例えば、巻回体の最内周または最外周に負極22が位置する場合には、その少なくとも1周分に相当する長さの端部を除いて、対向する一对の面を有する負極集電体22aの両面に負極合剤層22bが設けられた構造を有している。負極集電体22aは、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体22aの厚みは、例えば、 $6\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。 $6\mu\text{m}$ よりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体22aが断裂しやすく、生産効率が低下してしまうからであり、 $40\mu\text{m}$ よりも厚いと電池内における負極集電体22aの体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

負極合剤層22bは、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極合剤層21bと同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層22bの厚みは、例えば、 $80\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ である。この厚みは、負極合剤層22bが負極集電体22aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

ここで、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱とは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げ

ることができる。

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、
難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭
素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を
5 得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好
ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることが
でき好ましい。

黒鉛としては、例えば、真密度が 2.10 g/cm^3 以上のものが好ましく、
 2.18 g/cm^3 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度
10 を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上であることが必要
である。また、(002)面の面間隔は 0.340 nm 未満であることが好ま
しく、 0.335 nm 以上 0.337 nm 以下の範囲内であればより好ましい。

黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材
料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処
15 理は、例えば、必要に応じて窒素(N_2)などの不活性ガス気流中において 300°C ~ 700°C で炭化し、毎分 1°C ~ 100°C の速度で 900°C ~ 1500°C ま
で昇温してこの温度を0時間~30時間程度保持し仮焼すると共に、 2000°C
以上、好ましくは 2500°C 以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持すること
により行う。

20 出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。
ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温
で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留(真空蒸留、
常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより
得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニル
25 アセテート、ポリビニルブチラートまたは3,5-ジメチルフェノール樹脂があ
る。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高 400°C 程度において液体
として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層
配向した状態となり、そののち約 500°C 以上で固体の炭素前駆体、すなわちセ
ミコークスとなる(液相炭素化過程)。

有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。

5 更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

10

例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

15

20

25

難黒鉛化性炭素としては、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度が1.70g/cm³未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis ; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子（H）と炭素原子（C）との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素（O）を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。

ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材

料でもよい。

難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン(P)と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

- 5 リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。

- 10 このような金属あるいは半導体としては、例えば、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、
15 例えば、化学式 $Ma_x Mb_y Li_z$ 、あるいは化学式 $Ma_x Mc_y Md_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。
20

中でも、4B族の金属元素あるいは半導体元素、またはそれらの合金あるいは化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはそれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

- 25 このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WS_i_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、S

$n\text{O}_w$ ($0 < w \leq 2$)、 SnSiO_3 、 LiSiO あるいは LiSnO などがある。

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは LiN_3 などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧（すなわち無負荷時の電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極 22 にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極 22 にリチウム金属が析出しており、負極 22 の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（SBA G1101）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が 4.2 V の時に完全充電となり、開回路電圧が 0 V 以上 4.2 V 以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極 22 にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたこと

により、次のような利点が生じるためであると考えられる。

第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶出に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0Vまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて2.5Vまで放電した時の電気量から求められる。

セパレータ 23 は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら 2 種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ 23 を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレ

フィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

- 5 ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸
10 温度が高すぎると、樹脂の熔融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

- なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱
15 あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄
20 は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物100質量部に対して1質量部未満となるまで行う。

- セバレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解
25 液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が10.0 mPa・s以下のものを言う。このような非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステルあるいは鎖状炭酸エステルにより代表される物質の1種または2種以上を混合したものが

好ましい。

具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グリタロニトリル、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、燐酸トリメチルおよびこれらの化合物の水酸基の一部または全部をフッ素基に置換したものなどが挙げられる。特に、優れた充放電容量特性および充放電サイクル特性を実現するためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの少なくとも1種を用いることが好ましい。

リチウム塩としては、例えば、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 LiCl および LiBr などが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。リチウム塩の含有量（濃度）は溶媒に対して3.0 mol/kg以下であることが好ましく、0.5 mol/kg以上であればより好ましい。この範囲内において電解液のイオン伝導度を高くすることができるからである。

なお、電解液に代えて、ホスト高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で1 mS/cm以上であるものであればよく、組成およびホスト高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液（すなわち液状の溶媒および電解質塩）については上述のとおりである。ホスト高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合

体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対するホスト高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%~50質量%に相当するホスト高分子化合物を添加することが好ましい。

また、リチウム塩の含有量は、電解液と同様に、溶媒に対して3.0mol/kg以下であることが好ましく、0.5mol/kg以上であればより好ましい。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、ホスト高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、そのホスト高分子化合物も溶媒に含まれる。

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱することが可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱することが可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

続いて、正極集電体に正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極

21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、第1図に示した二次電池が形成される。

この二次電池は、電気化学的には、次のように作用する。

この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、まず、負極合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層22bの外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、正極合剤層21bに吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層22b中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極合剤層21bに吸蔵される。よって、この二次電池は、電気化学的な特性としては、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち従来のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性を達成可能なものである。

特に、本実施の形態では、第3図に模式的に示したように、巻回電極体20の最外周を1周するように、正極合剤層（正極活物質層あるいは正極活物質層と固体電解質層とを積層したもの）21bが塗布されておらず表面が外周側に露出し

ている正極集電体 2 1 a を設けることにより、この最外周の正極集電体 2 1 a よりも外周側における電気化学的な起電力の発生に実質的に寄与しない部分（すなわち従来の電池における最外周の正極合剤層）が省略されることとなり、電池全体としての体積エネルギー密度や重量エネルギー密度のさらなる向上を達成することができる。また、外部からの力学的な圧力の印加やその他の損傷等に起因した電池内部での短絡や過放電などに起因して電池温度が上昇した際にも、少なくともその外周側の表面に正極合剤層 2 1 b が塗布されていない正極集電体 2 1 a が、巻回電極体 2 0 の最外周を少なくとも 1 周しているので、この正極集電体 2 1 a の表面によって、短絡や過放電に起因して発生した熱を効果的に吸収したり外部に拡散するなどして、電池の熱暴走等を回避することが可能となる。また、この正極集電体 2 1 a によって、巻回電極体 2 0 の最外周を覆っているので、この最外周の正極集電体 2 1 a よりも内周側の実質的に起電力に寄与する巻回電極体 2 0 の主要構造部分である積層構造を、電池の外部から加えられる力学的な撃力や熱的衝撃などから保護することも可能となる。

また、第 4 図に模式的に示したように、巻回電極体 2 0 の最外周を、正極合剤層 2 1 b が塗布されていない正極集電体 2 1 a が 2 周ほど取り巻いて覆うようにすれば、正極集電体 2 1 a の最外周の両面がむき出しの部分（両面露呈部分 2 9）とそれよりも 1 層内周側の片面がむき出しの部分（片面露呈部分 2 8）との体積は、第 3 図に示したような片面がむき出しの正極集電体 2 1 a を最外周に 1 周させた場合の 2 倍となり、この 2 周の（2 重の）むき出しの正極集電体 2 1 a によって、さらに確実に、短絡や過放電に起因して発生した熱を効果的に吸収したり外部に拡散させて電池の熱暴走等を回避することができ、また、この 2 重のむき出しの正極集電体 2 1 a よりも内周側の実質的に起電力に寄与する巻回電極体 2 0 の主要構造部分である積層構造を、この 2 重のむき出しの正極集電体 2 1 a によって電池の外部から加えられる力学的な撃力や熱的衝撃などから保護することができる。なお、このような巻回電極体 2 0 の外周を、両面露呈部分 2 9 の正極集電体 2 1 a でさらに複数周（多重）に亘って覆うことにより、このような作用はさらに確実なものとなる。ただし、これを余りにも多重にすると、電池全体としての体積エネルギー密度や重量エネルギー密度のさらなる向上の妨げとな

る場合があることは言うまでもない。

また、薄型（角型）電池の場合には、第5A図にその内部の巻回電極体の内周部分を模式的に示したように、巻回電極体20の最内周で、負極合剤層（負極活物質層）22bを塗布しない負極集電体22aの片面露呈部分31の表面を内周側

5 側に露出させる構造としてもよい。あるいは、第5B図に示したように、巻回電極体20の最内周で、正極合剤層（正極活物質層）21bを塗布しない正極集電体21aの片面露呈部分30の表面を内周側に露出させる構造としてもよい。このようにすることにより、この負極集電体22aまたは正極集電体21aよりも

10 内周側における電気化学的な起電力の発生に実質的に寄与しない部分（すなわち従来の電池における最内周の負極合剤層または正極合剤層）が省略されることとなり、電池全体としての体積エネルギー密度や重量エネルギー密度のさらなる向上を達成することができる。特に、このような薄型電池の場合には、電池やその

15 内部の巻回電極体20の外形が薄いため、従来の最内周の負極合剤層22bまたは正極合剤層21bを1層のみ省略するだけでも、その省略したことによる体積エネルギー密度や重量エネルギー密度を向上させるという効果は、いわゆる筒型電池などの場合よりもさらに顕著なものとなる。またそのようなエネルギー密度の向上の他に、短絡や過放電に起因して発生した熱を効果的に吸収したり外部に

20 拡散させて電池の熱暴走等を回避するという効果についても、さらに顕著なものとなる。なお、第5A図および第5B図では、巻回電極体の外周側の構造については図示を省略している。また、第5A図および第5B図では巻回電極体20の構造を分かりやすく表現するために、最内周に若干の空隙を設けて示しているが、実際には、第5A図および第5B図で最内周に対面している片面露呈部分31、

30の表面どうしを接触するまで巻回電極体20の体積を引き絞って巻回してもよい。

25 また、第6図に模式的に示したように、負極合剤層22bが両面共に塗布されていないむき出しの両面露呈部分32が設けられた負極集電体22aと正極合剤層21bが両面共に塗布されていないむき出しの両面露呈部分27が設けられた正極集電体21aとをセパレータ23を介して積層したものによって、巻回電極体20の最外周を1周あるいはそれ以上多重に覆うことにより、電池内部での短

絡や過放電等に起因して発生した熱を吸収したり外部に拡散するなどして、電池の熱暴走等を回避することができる。また、最外周のむき出しの正極集電体 2 1 a および負極集電体 2 2 a よりも内周側の実質的に起電力に寄与する巻回電極体 2 0 の主要構造部分である積層構造を、電池の外部から加えられる力学的衝撃や熱的衝撃などから保護することができる。また、例えば外部からの力学的な圧力の印加やその他の損傷等に起因して、電池内部に短絡が発生する状況となっても、まずこの最外周のむき出しの負極集電体 2 2 a とむき出しの正極集電体 2 1 a とが犠牲的に短絡を生じるので、この部分よりも内周側の実質的に起電力に寄与する巻回電極体 2 0 の主要構造部分である積層構造に短絡が生じることや発熱が生じることなどを防ぐことが可能となる。

このような本実施の形態に係る巻回電極体 2 0 には、次のような概要構成の正極 2 1 や負極 2 2 が用いられる。

正極 2 1 は、第 7 図に示したように、帯状の正極集電体 2 1 a の長手方向の一端に、正極合剤層 2 1 b を塗布されておらず両面が露出している両面露呈部分 2 7 が設けられている。この場合、両面露呈部分 2 7 が、正極集電体 2 1 a を負極集電体 2 2 a 等と共に巻回して巻回電極体 2 0 を形成したときに、その最外周を 1 周あるいはそれ以上に複数周に亘って覆うものとなる。

あるいは、第 8 図に示したように、帯状の正極集電体 2 1 a の長手方向の一端に、片面のみが正極合剤層 2 1 b を塗布されておらず露出している片面露呈部分 2 8 が設けられている。この場合、正極集電体 2 1 a を負極集電体 2 2 a 等と共に巻回して巻回電極体 2 0 を形成したときに、片面露呈部分 2 8 を、巻回電極体 2 0 の最外周側に露出させることにより、第 3 図に示したような巻回電極体 2 0 の構造が形成される。

また、第 9 図に示したように、片面露呈部分 2 8 のさらに外側に、正極集電体 2 1 a が巻回されたときに、その片面露呈部分 2 8 のさらに外周（すなわち巻回電極体 2 0 の最外周）を 1 周あるいはそれ以上に亘って覆うような長さの両面露呈部分 2 9 を設けておき、この正極集電体 2 1 a を負極集電体 2 2 a 等と共に巻回して巻回電極体 2 0 を形成することにより、第 4 図に一例を示したような、巻回電極体 2 0 の最外周に正極合剤層 2 1 b を介在せずに直接 2 重に正極集電体 2

1 a が巻回された構造が形成される。

また、第 10 図に示したように、巻回されたときに巻回電極体 20 の最外周に位置する正極集電体 21 a の一端には、両面露呈部分 27 を設けると共に、最内周に位置する正極集電体 21 a の他端には、片面露呈部分 30 を設けて、この正極集電体 21 a を組み込んで巻回する（あるいは折り曲げる）ことにより、最内周と最外周とで共に正極合剤層 21 b が塗布されておらず正極集電体 21 a の表面が露出している構造の巻回電極体 20 を形成することができる。特に薄型（角型）電池の場合には、最内周に対応する側の端部に片面露呈部分 30 を設けることにより、第 5 B 図に示したような構造の巻回電極体 20 を形成することができる。また、円筒型電池の場合にも、実際に巻回電極体 20 を形成するにあたって、巻回を開始する最内周の部分には第 5 B 図の最内周の部分に示したような折り曲げ構造を形成する場合が多いので、円筒型電池における最内周の部分にも、片面露呈部分 30 を設けることは効果的である。すなわち、このような最内周の表面に正極合剤層 21 b が塗布されていても、実質的には起電力に寄与しないので、この部分の無駄な正極合剤層 21 b を省略することにより、電池全体としてのエネルギー密度を向上することができる。また、片面露呈部分 30 によって、電池内部からの熱の吸収や発散を促進することができる。なお、正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層してなる巻回電極体 20 では、一般に、最外周に正極集電体 21 a の両面露呈部分 27 または片面露呈部分 28 が露出する構造の場合には、最内周には負極集電体 22 a が存在している。従って、このような場合には、巻回電極体 20 の中で最内周に位置する負極集電体 22 a の端部に、第 15 図に示したような最内周の 1 周分に対応する端部に片面露呈部分 31 を設ければよい。あるいはさらに負極集電体 22 a の最外周の 1 周分に対応する端部に両面露呈部分 32 を設けた第 11 図に示したような概要構成の負極 22 を用いてもよい。

なお、負極 22 が最外周に存在する構造の場合には、第 12 図に示したように負極集電体 22 a の最外周の 1 周分に対応する部分に両面露呈部分 32 を設けることにより、第 7 図に示したような正極 21 が最外周に存在する構造の場合と同様の作用を得ることができる。あるいは、第 13 図に示したように負極集電体 2

2 a の最外周の 1 周分に対応する部分に片面露呈部分 3 3 を設けることにより、第 8 図に示したような正極 2 1 が最外周に存在する構造の場合と同様の作用を得ることができる。また、第 1 4 図に示したように負極集電体 2 2 a の片面露呈部分 3 3 のさらに外側に、巻回されたときにその片面露呈部分 3 3 のさらに外周側を 1 周あるいはそれ以上に亘って覆うような長さの両面露呈部分 3 4 を設けることにより、第 9 図に示したような正極 2 1 が最外周に存在する構造の場合と同様の作用を得ることができる。

更に、本発明の具体的な実施例について第 1 図を参照して詳細に説明する。

(実施例 1 ~ 5)

まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 900°C で 5 時間焼成して、リチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物について X 線回折測定を行ったところ、JCPDS ファイルに登録された LiCoO_2 のピークとよく一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉砕してレーザ回折法で得られる累積 50% 粒径が $15\ \mu\text{m}$ の粉末状とし、正極材料とした。

続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末 95 質量% と炭酸リチウム粉末 5 質量% とを混合し、この混合物 94 質量% と、導電剤であるアモルファス性炭素粉 3 質量% と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量% とを混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調製したのち、この正極合剤を溶剤である N-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み $20\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 2 1 a の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層 2 1 b を形成し、厚み $174\ \mu\text{m}$ の正極 2 1 を作製した。そののち、正極集電体 2 1 a の一端にアルミニウム製の正極リード 2 5 を取り付け付けた。

また、粒状人造黒鉛粉末 90 質量% と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 10 質量% とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶媒である N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚み $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体 2 2 a の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス

機で圧縮成型して負極合剤層 22b を形成し、厚み 130 μm の負極 22 を作製した。続いて、負極集電体 22a の一端にニッケル製の負極リード 26 を取り付けけた。

5 正極 21 および負極 22 をそれぞれ作製したのち、厚み 25 μm の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ 23 を用意し、負極 22, セパレータ 23, 正極 21, セパレータ 23 の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径 12.5 mm の巻回電極体 20 を作製した。

10 巻回電極体 20 を作製したのち、巻回電極体 20 を一對の絶縁板 12, 13 で挟み、負極リード 26 を電池缶 11 に溶接すると共に、正極リード 25 を安全弁機構 15 に溶接して、巻回電極体 20 をニッケルめっきした鉄製の電池缶 11 の内部に収納した。そののち、電池缶 11 の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1 ml / dm^3 の含有量で溶解させたものを用いた。電解液の注入量は 3.0 g とした。

15 電池缶 11 の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット 17 を介して電池蓋 14 を電池缶 11 にかしめることにより、実施例 1 ~ 5 について直径 14 mm、高さ 65 mm のジェリーロール型二次電池を得た。

20 このようにして得られた各電池の定格容量を測定した。また、その定格容量と体積に基づいてエネルギー密度を算出した。定格容量の測定は、200 mA で 4.2 V まで C C C V 充電を行い、200 mA で 3.0 V まで放電を行うという充放電条件を設定して行った。また、各電池の圧壊による発熱や発煙等は、電池が外部から加えられた押圧力などによって押し潰されるなどして、その電池の内部で正極と負極とが短絡することに起因して発熱し、またその熱によって反応が引き起こされて発煙が生じるものと推定される。そこで、このような圧壊等に関する

25 安全性試験も行った。さらに具体的な評価方法としては、評価対象の電池を 0.2 C の電流条件で定電流充電し、非日常的な電圧である 4.4 V にまで達した後、定電圧充電に移行し、所定の電流値になったときに充電をカットオフした。また圧壊に際しての安全性に関しては、満充電した電池を断熱材の上に設置した後、これに主幹部の直径が 5 mm の鉄製の釘を垂直に突き立てて、電池内部で短絡が

生じるまでその釘を刺し込んで行き、短絡が生じてからの最高温度を測定するという手法を採用した。なお、この実験ではPTC等の安全装置は全て取り外して、いわゆるペアセル状態で行った。以下に説明する全ての実施例および比較例で、評価対象数 $n=5$ と設定して実験を行い、第19図に示した定格容量、エネルギー密度、外装材温度の測定値は、全てその $n=5$ の平均値である。

(実施例1)

この実施例1では、正極21を第7図に示したような両面露呈部分27が設けられたものとすると共に、負極22を第12図に示したような両面露呈部分32が設けられたものとし、これらをセパレータ23を介して積層して巻回し、第6図に示したような巻回電極体20を形成した。その結果、第19図に示したように、定格容量は990mAh、エネルギー密度は366Wh/l、外装材温度は110℃となった。

(実施例2)

この実施例2では、正極21を第8図に示したような片面露呈部分28が設けられたものとすると共に、この正極21と第12図に示したような負極22とをセパレータ23を介して積層し、正極21の片面露呈部分28の表面が最外周に露出するように巻回し、それ以外は上記の実施例1と同様にして、巻回電極体20を形成した。その結果、第19図に示したように、定格容量は1020mAh、エネルギー密度は377Wh/l、外装材温度は115℃となった。

(実施例3)

この実施例3では、正極21を第8図に示したような片面露呈部分28が設けられたものとすると共に、負極22を第15図に示したような最内周に対応する位置に片面露呈部分31が設けられたものとし、正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回したときに正極21の片面露呈部分28の表面が最外周に露出するように設定し、それ以外は上記の実施例1と同様にして、第3図に示したような構造の巻回電極体20を形成した。その結果、第19図に示したように、定格容量は1030mAh、エネルギー密度は381Wh/l、外装材温度は100℃となった。

(実施例4)

この実施例 4 では、正極 2 1 を第 9 図に示したような片面露呈部分 2 8 および
両面露呈部分 2 9 が設けられたものとすると共に、負極 2 2 を第 1 5 図に示した
ような最内周に対応する一端に片面露呈部分 3 1 が設けられたものとし、正極 2
1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して積層して巻回したときに正極 2 1 の両
5 面露呈部分 2 9 の表面が最外周に露出して 1 周するように設定し、それ以外は上
記の実施例 1 と同様にして、第 4 図に示したような構造の巻回電極体 2 0 を形成
した。その結果、第 1 9 図に示したように、定格容量は 1 0 1 0 m A h、エネル
ギー密度は 3 7 4 W h / l、外装材温度は 9 0 ° C となった。

(実施例 5)

10 この実施例 5 では、正極 2 1 を第 9 図に示したような片面露呈部分 2 8 および
両面露呈部分 2 9 が設けられたものとすると共に、負極 2 2 を第 1 1 図に示した
ような最外周の 1 周に対応する位置に両面露呈部分 3 2 が設けられていると共に
最内周の 1 周に対応する位置に片面露呈部分 3 1 が設けられたものとし、正極 2
1 と負極 2 2 とをセパレータ 2 3 を介して積層して巻回したときに正極 2 1 の両
15 面露呈部分 2 9 の表面が最外周に露出して 1 周するように設定し、それ以外は上
記の実施例 1 と同様にして巻回電極体 2 0 を形成した。その結果、第 1 9 図に示
したように、定格容量は 9 9 0 m A h、エネルギー密度は 3 6 6 W h / l、外装
材温度は 8 5 ° C となった。

(比較例 1)

20 比較例 1 として、集電体の金属箔の表面に露呈部分の無い従来の一般的な、い
わゆるベタ塗電極を用いた構造の、第 2 9 図に示したような巻回電極体を形成し、
これを用いて電気化学的な特性は上記の各実施例と同様であるがその構造が実施
例とは異なる電池を作製して、上記の実施例と同様の評価実験を行った。その結
果、第 1 9 図に示したように、定格容量は 9 7 0 m A h、エネルギー密度は 3 5
25 9 W h / l、外装材温度は 1 4 0 ° C となった。

以上の実施例 1 ~ 5 および比較例 1 による結果を総括すると、定格容量および
エネルギー密度は、いずれの実施例も比較例よりも高い値となっており、かつ外
装材温度は、いずれの実施例についても比較例よりも低温となった。ここで、各
実施例および比較例で定格容量が異なっているのは、正極 2 1 や負極 2 2 の構造

により外装（電池缶）に収容できる長さが異なるためであると考えられる。また、電池内部での電気化学的な起電力に実質的に寄与しない部分を省略したことにより、各実施例の電池のエネルギー密度の方が比較例の電池の場合よりも向上したものと考えられる。また、実施例 1～5 のうちでは実施例 5 のエネルギー密度が低いのは、最外周を電気化学的な起電力には直接は寄与しない正極集電体 21a の両面露呈部分 29 が覆っているためであると考えられる。しかしその一方、この実施例 5 の外装材温度は 85℃となっており、他の実施例と比較して明らかに低い温度に保たれている。これは、最外周を正極集電体 21a の両面露呈部分 29 が覆っていることで、この部分に電池内部から発せられる熱が吸収されたり発散されたりするためと考えられる。このような各実施例および比較例の結果から、本実施の形態に係る電池によれば、エネルギー密度のさらなる向上を達成することができ、かつ電池電圧が異常に高いものとなったり短絡を生じるなどして電池が発熱しても、電池の安全性を確保することができることが確認された。

次に、実施例 6～10 として固体電解質電池を作製し、その各電池について、上記の実施例 1～5 と同様に、定格容量を測定し、その定格容量と体積に基づいてエネルギー密度を算出した。また、それら各電池の圧壊等に関する安全性試験についても、上記の実施例 1～5 と同様に行った。

さらに具体的には、正極 21 として材質が上記の実施例 1～5 と同様で寸法が厚さ 20 μm 、幅 4.9 mm のものを用いると共に、負極 22 として材質が上記の実施例 1～5 と同様で寸法が厚さ 20 μm 、幅 5.1 mm のものを用いた。また、固体電解質は、次のような方法で正極 21 あるいは負極 22 の上に塗布した。ポリフッ化ビニリデン、非プロトン性溶媒のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、リチウム塩の LiPF_6 をそれぞれ 5.8 wt%、25.8 wt%、17.2 wt%、47.3 wt%、3.9 wt% の比で混合し、温度を 80℃に保持しながら攪拌してゾル状の溶液を得た。その混合溶液を、液状のまま正極 21 あるいは負極 22 の上にドクターブレードを用いて塗布し、35℃恒温槽で 3 分間乾燥させることにより、正極 21 と負極 22 のそれぞれに厚さ 10 μm の固体電解質層 40 を得た。そして正極 21 と負極 22 とをセパレータ 23 を介して積層したものに金属箔あるいは網目状金属板などから

なる正極リード25、負極リード26を接合し、これを巻回して折り曲げて行くようにして、薄型電池用で外形寸法が30mm×53mm×5mmの、第17図に示したような巻回電極体20を形成した。なお、固体電解質層40の電気化学的な特性によってはセパレータ23を省略してもよい。このようにして形成された巻回電極体20を、高分子フィルムと金属箔とをラミネートした外装材を成形してなる防湿性パッケージ51に収納させて、第18図に示したような薄型の固体電解質電池を得た。そして、このような電池について上記の実施例1～5と同様の手法による評価実験を行った。なお、実施例6～10では、正極21や負極22に固体電解質層が付設されているが、正極21や負極22における露呈部分を模式的に示すと共に図示の簡潔化や実施例1～5との対比の明確化を図るために、以下の実施例6～10の具体的な説明では、固体電解質層については正極合剤層21bや負極合剤層22bと一体化されているものと見做して、その詳細な図示や説明は省略してある。

(実施例6)

この実施例6では、上記のような薄型の固体電解質電池において、正極21を第7図に模式的に示したような両面露呈部分27が設けられたものとすると共に、負極22を第12図に示したような両面露呈部分32が設けられたものとし、これらをセパレータ23を介して積層し、両面露呈部分27あるいは両面露呈部分32が最外周を1周するように巻回することにより、巻回電極体20を形成した。その結果、第20図に示したように、定格容量は600mAh、エネルギー密度は269Wh/l、外装材温度は105℃となった。

(実施例7)

この実施例7では、正極21を第8図に示したような片面露呈部分28が設けられたものとすると共に、負極22を第12図に示したような両面露呈部分32が設けられたものとし、これらをセパレータ23を介して積層し巻回することによって巻回電極体20を形成した。それ以外の部分は上記の実施例1と同様とした。その結果、第20図に示したように、定格容量は610mAh、エネルギー密度は274Wh/l、外装材温度は115℃となった。

(実施例8)

この実施例 8 では、正極 2 1 を第 8 図に示したような片面露呈部分 2 8 が設けられたものとすると共に、負極 2 2 を第 1 5 図に示したような最内周に対応する位置に片面露呈部分 3 1 が設けられたものとし、これらをセパレータ 2 3 を介して積層し、片面露呈部分 2 8 が最外周に露出するように巻回して、巻回電極体 2 0 を形成した。それ以外の部分は上記の実施例 1 と同様とした。その結果、第 2 0 図に示したように、定格容量は 6 2 0 m A h、エネルギー密度は 2 7 8 W h / 1、外装材温度は 1 0 3 ℃となった。

(実施例 9)

この実施例 9 では、正極 2 1 を第 9 図に示したような片面露呈部分 2 8 および両面露呈部分 2 9 が設けられたものとすると共に、負極 2 2 を第 1 5 図に示したような最内周に対応する端部に片面露呈部分 3 1 が設けられたものとし、これらをセパレータ 2 3 を介して積層し、両面露呈部分 2 9 が最外周に露出すると共に片面露呈部分 3 1 が最内周に露出するように巻回することによって、巻回電極体 2 0 を形成した。それ以外の部分は上記の実施例 1 と同様とした。その結果、第 2 0 図に示したように、定格容量は 6 0 5 m A h、エネルギー密度は 2 7 1 W h / 1、外装材温度は 8 9 ℃となった。

(実施例 1 0)

この実施例 1 0 では、正極 2 1 を第 9 図に示したような片面露呈部分 2 8 および両面露呈部分 2 9 が設けられたものとすると共に、負極 2 2 を第 1 1 図に示したような最外周に対応する位置に両面露呈部分 3 2 が設けられていると共に最内周に対応する位置に片面露呈部分 3 1 が設けられたものとし、これらをセパレータ 2 3 を介して積層し、両面露呈部分 2 9 が最外周に露出すると共に片面露呈部分 3 1 が最内周に露出するように巻回することによって、巻回電極体 2 0 を形成した。それ以外の部分は上記の実施例 1 と同様とした。その結果、第 2 0 図に示したように、定格容量は 5 9 5 m A h、エネルギー密度は 2 6 7 W h / 1、外装材温度は 8 2 ℃となった。

(比較例 2)

比較例 2 として、集電体の金属箔の表面に露呈部分の無い、いわゆるベタ塗電極の構造とした巻回電極体を形成し (図示省略)、これを用いて、電気化学的な

特性は上記の各実施例と同様であるがその構造が上記の実施例 6～10 とは異なる電池を作製して、上記の各実施例と同様の評価実験を行った。その結果、第 20 図に示したように、定格容量は 580 mAh、エネルギー密度は 260 Wh/1、外装材温度は 142℃となった。

- 5 以上の実施例 6～10 および比較例 2 による結果を総括すると、定格容量およびエネルギー密度は、いずれの実施例も比較例よりも高い値となっており、かつ外装材温度は、いずれの実施例についても比較例よりも低温となった。ここで、各実施例および比較例で定格容量が異なっているのは、正極 21 や負極 22 の構造により防湿性パッケージ 51 に収容できる長さが異なるためであると考えられる。
- 10 る。また、電池内部での電気化学的な起電力に実質的に寄与しない部分を省略したことにより、各実施例の電池のエネルギー密度の方が比較例の電池の場合よりも向上したものと考えられる。また、実施例 6～10 のうちでは実施例 10 のエネルギー密度が比較的低いのは、最外周を電気化学的な起電力には直接は寄与しない正極集電体 21 a の両面露呈部分 29 が覆っているためであると考えられる。
- 15 しかしその一方、この実施例 10 の外装材温度は 82℃となっており、他の実施例と比較して明らかに低い温度に保たれている。これは、最外周を正極集電体 21 a の両面露呈部分 29 が覆っていることで、この部分に電池内部から発せられる熱が吸収されたり発散されたりするためと考えられる。このような実施例 6～10 および比較例 2 の結果から、本実施の形態に係る電池によれば、エネルギー
- 20 密度のさらなる向上を達成することができ、かつ電池電圧が異常に高いものとなったり短絡を生じるなどして電池が発熱しても、電池の安全性を確保することができることが確認された。

- なお、固体電解質電池の巻回電極体 20 としては、上記の実施例 6～10 の他にも、例えば第 21 図に示したように、正極 21 として第 9 図に示したような片面露呈部分 28 および両面露呈部分 29 が設けられたものを用いると共に、負極
- 25 22 として第 12 図に一例を示したように、両面露呈部分 32 が設けられたものを用いて、それらをセパレータ 23 を介して積層し、負極 22 の両面露呈部分 32 が正極 21 の片面露呈部分 28 と両面露呈部分 29 との間に挟まれるようにして巻回し、正極 21 の両面露呈部分 29 が最外周に露出する構造とすることなど

も可能である。あるいは、第16図に一例を示したように、最内周に負極22の片面露呈部分31が露出する構造とすることなども可能である。

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例
5 えば、上記実施の形態においては、第5A図または第5B図に示したように、巻
回電極体20の最内周に、負極集電体22aの片面露呈部分31または正極集電
体21aの片面露呈部分30を露出させるようにした場合について説明したが、
巻回電極体20の最内周の構成は、これに限られるものではない。例えば、第2
2図に示したように、負極集電体22aの片面露呈部分31のさらに内周側に、
10 外周面と内周面との両面が露呈部分となっている両面露呈部分36を形成し、第
23図に示したように、巻回電極体20において片面露呈部分31のさらに内周
側が両面露呈部分36によって覆われているようにしてもよい。

また、例えば、第24図に示したように、正極集電体21aの片面露呈部分3
0のさらに内周側に、外周面と内周面との両面が露呈部分となっている両面露呈
15 部分37を形成し、第25図に示したように、巻回電極体20において片面露呈
部分30のさらに内周側が両面露呈部分37によって覆われているようにしても
よい。

さらに、例えば、上記実施の形態においては、第6図に示したように、負極集
電体22aの両面露呈部分32と正極集電体21aの両面露呈部分27とをセバ
20 レータ23を介して積層したものによって、巻回電極体20の最外周を覆うよう
にした構成について説明したが、例えば第26図に示したように正極集電体21
aの最内周に位置する一端に両面露呈部分37を設けるとともに、第27図に示
したように負極集電体22aの最内周に位置する一端にも両面露呈部分36を設
け、第28図に示したように負極集電体22aの両面露呈部分36と正極集電体
25 21aの両面露呈部分37とをセバレータ23を介して積層したものによって巻
回電極体20の最内周を覆うようにしてもよい。なお、第28図においては、巻
回電極体20の最内周には正極集電体21aが露出しているものとして示されて
いるが、巻回電極体20の最内周に負極集電体22aを露出させるようにしても
よい。

また、上記実施の形態および実施例では、電解液または固体状の電解質を用いる場合について説明したが、固体状の電解質の一例としてゲル状の電解質を用いてもよい。また、他の電解質を用いるようにしてもよく、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

さらに、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型および薄型型の二次電池を例として説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいはカード型など二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

以上説明したように、本発明の電池によれば、省略した最外周や最内周の負極活物質層や正極活物質層の分の体積エネルギー密度や重量エネルギー密度の向上を達成することができるという効果を奏する。また、そのような負極活物質層や正極活物質層を省略した正極集電体や負極集電体によって巻回体（巻回電極体）を覆うことによって外部からの押圧力や損傷力に対して巻回電極体を保護して、電池内部での短絡の進行や損傷等を電池の巻回電極体の最外周や最内周付近で防ぐことができ、また電池内部から発せられる熱を吸収したり発散したりすることができるという効果を奏する。

以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。

請求の範囲

1. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

- 5 前記巻回体の最外周の表面が正極集電体によって覆われており、前記正極集電体は、少なくとも前記巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有する
- 10 ことを特徴とする電池。

2. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

- 15 前記巻回体の最外周の表面が負極集電体によって覆われており、前記負極集電体は、少なくとも前記巻回体の最外周を1周する部分に亘って外周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有する
- ことを特徴とする電池。

- 20 3. 前記外周側表面に露呈部分を有する正極集電体のさらに外周側が、両面に露呈部分を有する正極集電体で覆われている
- ことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

4. 前記外周側表面に露呈部分を有する負極集電体のさらに外周側が、両面に露呈部分を有する負極集電体で覆われている
- 25 ことを特徴とする請求の範囲第2項記載の電池。

5. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量

成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

- 前記巻回体の最内周の表面が正極集電体によって覆われており、前記正極集電体は、少なくとも前記巻回体の最内周を1周する部分に亘って内周側表面が正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有する

5 ことを特徴とする電池。

6. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

- 10 前記巻回体の最内周の表面が負極集電体によって覆われており、前記負極集電体は、少なくとも前記巻回体の最内周を1周する部分に亘って内周側表面が負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有する

- 15 ことを特徴とする電池。

7. 内周側表面に露呈部分を有する正極集電体のさらに内周側が、両面に露呈部分を有する正極集電体で覆われている

ことを特徴とする請求の範囲第5項記載の電池。

- 20 8. 前記内周側表面に露呈部分を有する負極集電体のさらに内周側が、両面に露呈部分を有する負極集電体で覆われている

ことを特徴とする請求の範囲第6項記載の電池。

9. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

25 前記正極集電体が、外周面および内周面の両方を正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、

前記負極集電体が、外周面および内周面の両方を負極活物質層で被覆されてい

ない露呈部分を有し、

前記正極集電体の露呈部分と前記負極集電体の露呈部分とを前記セパレータを介して重ね合わせたものが、前記巻回体の最外周に存在していることを特徴とする電池。

- 5 10. 正極集電体の表面に正極活物質層を備えた正極と、負極集電体の表面に負極活物質層を備えた負極とが、電解質を含有するセパレータを介して重ね合わされ巻回されて巻回体を成し、前記負極の容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表わされる電池であって、

- 10 前記正極集電体が、外周面および内周面の両方を正極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、

前記負極集電体が、外周面および内周面の両方を負極活物質層で被覆されていない露呈部分を有し、

- 15 前記正極集電体の露呈部分と前記負極集電体の露呈部分とを前記セパレータを介して重ね合わせたものが、前記巻回体の最内周に存在していることを特徴とする電池。

11. 前記負極は前記軽金属を吸蔵および離脱可能な負極材料を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。

- 20 12. 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求の範囲第11項記載の電池。

13. 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第12項記載の電池。

14. 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求の範囲第13項記載の電池。

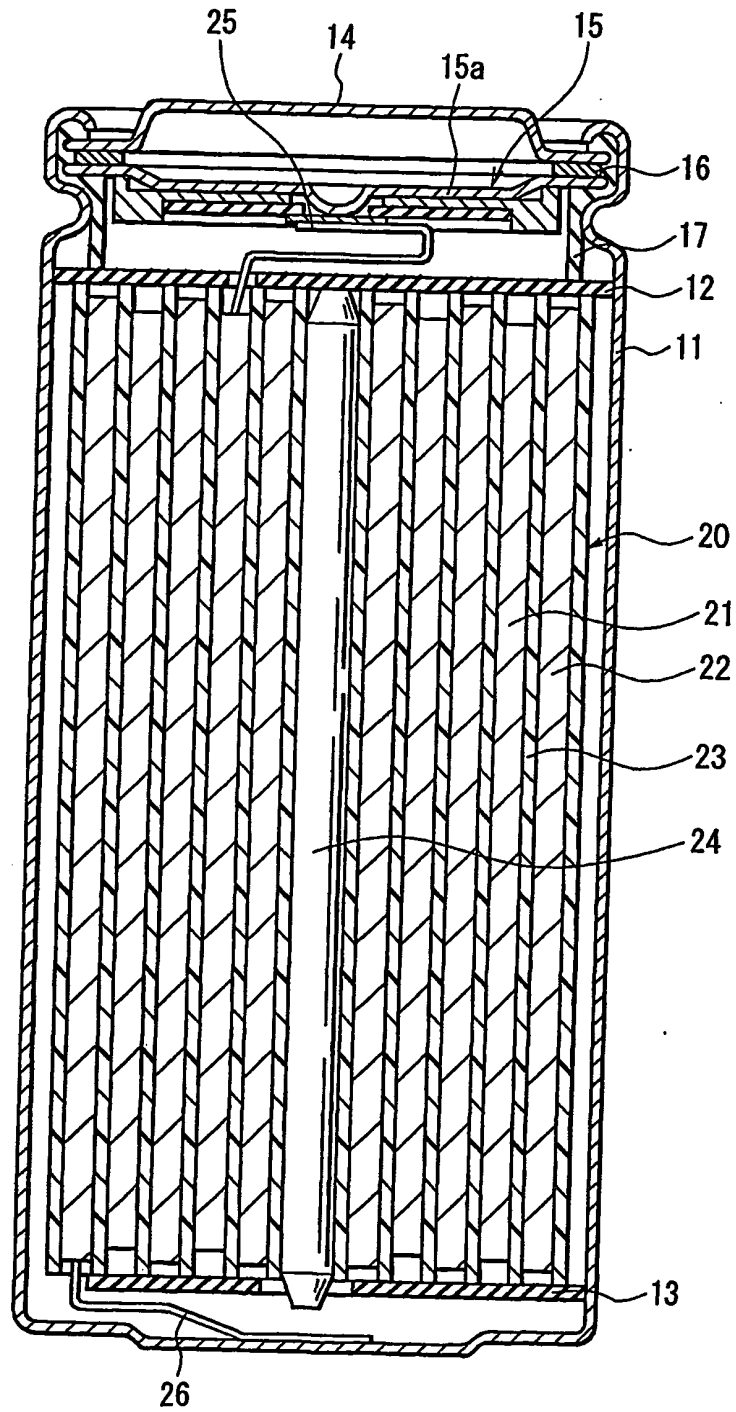
- 25 15. 前記負極は、前記軽金属と合金または化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金、および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第11項記載の電池。

16. 前記負極は、スズ (Sn), 鉛 (Pb), アルミニウム (Al), インジウム (In), ケイ素 (Si), 亜鉛 (Zn), アンチモン (Sb), ビスマス (Bi), カドミウム (Cd), マグネシウム (Mg), ホウ素 (B), ガリウ

- ム (Ga), ゲルマニウム (Ge), ヒ素 (As), 銀 (Ag), ハフニウム (Hf), ジルコニウム (Zr) およびイットリウム (Y) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第15項記載の電池。
- 5 17. 前記軽金属はリチウム (Li) を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の電池。
18. 前記負極は前記軽金属を吸蔵および離脱可能な負極材料を含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載の電池。
19. 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求の範囲第18項記載の電池。
- 10 20. 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第19項記載の電池。
21. 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求の範囲第20項記載の電池。
22. 前記負極は、前記軽金属と合金または化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金、および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第18項記載の電池。
- 15 23. 前記負極は、スズ (Sn), 鉛 (Pb), アルミニウム (Al), インジウム (In), ケイ素 (Si), 亜鉛 (Zn), アンチモン (Sb), ビスマス (Bi), カドミウム (Cd), マグネシウム (Mg), ホウ素 (B), ガリウム (Ga), ゲルマニウム (Ge), ヒ素 (As), 銀 (Ag), ハフニウム (Hf), ジルコニウム (Zr) およびイットリウム (Y) の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第22項記載の電池。
- 20 24. 前記軽金属はリチウム (Li) を含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載の電池。
- 25

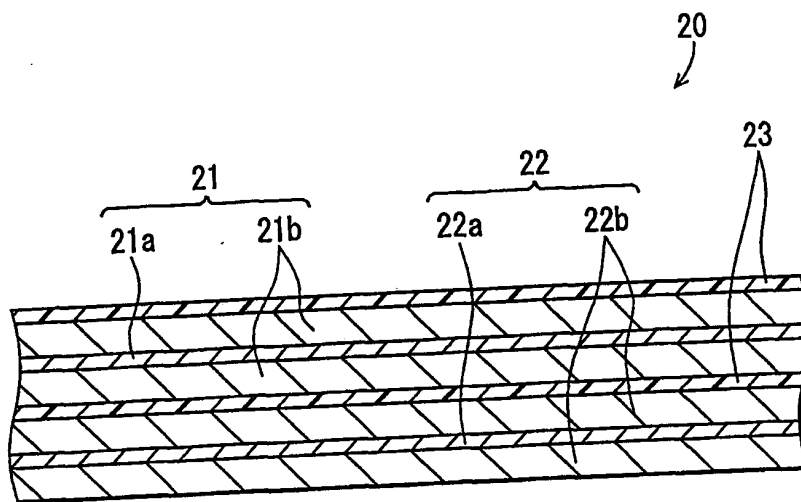
1/20

第1図



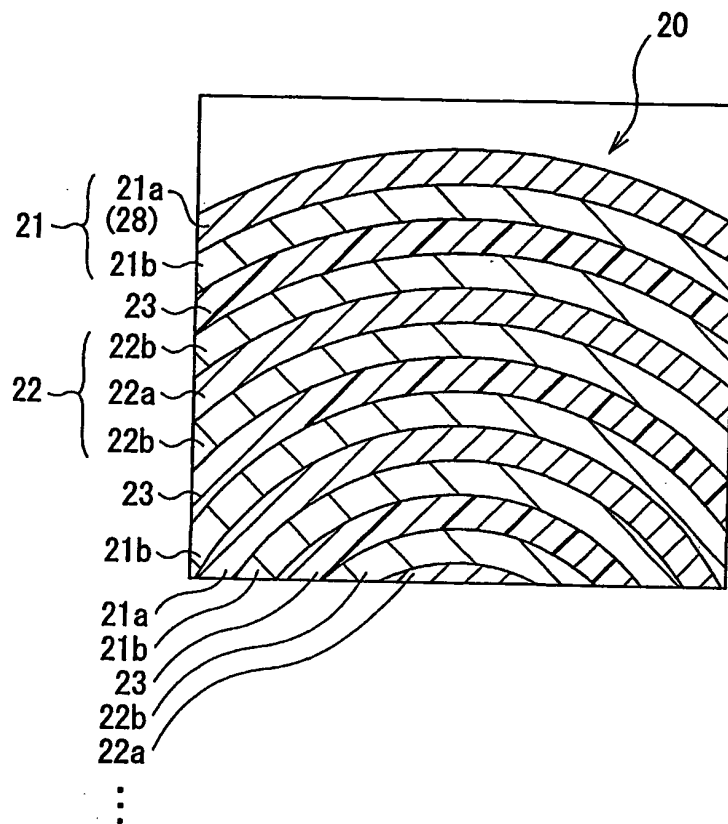
2/20

第2図

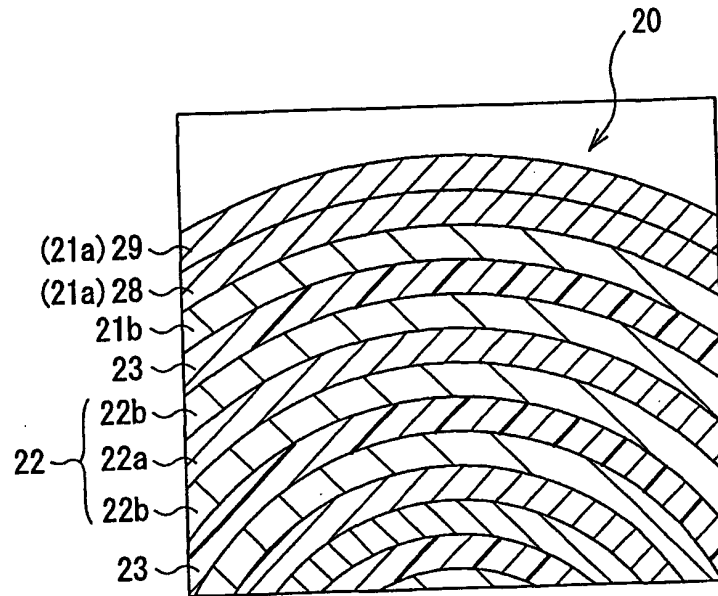


3/20

第3図

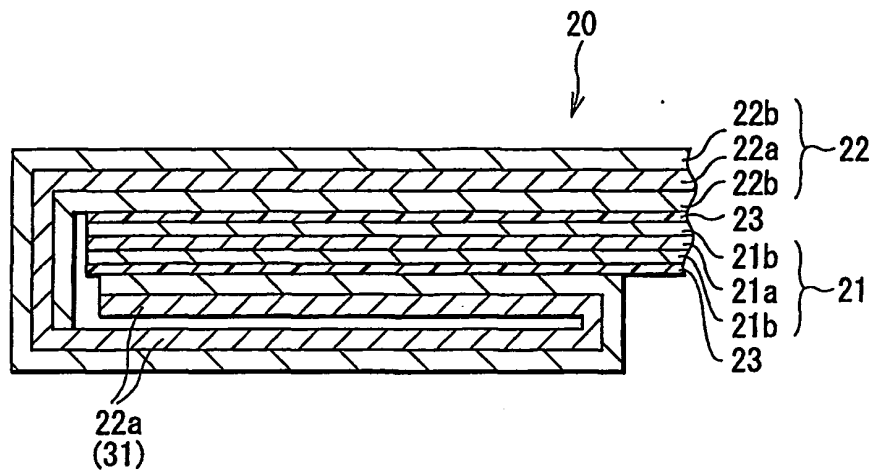


第4図

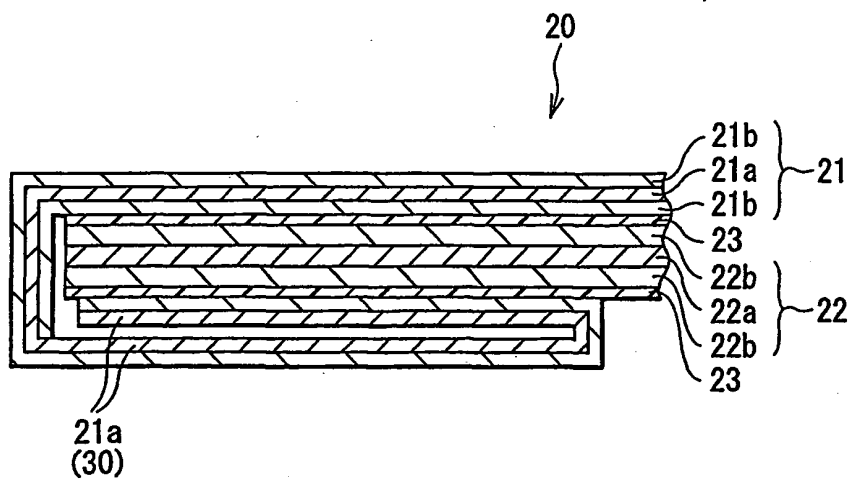


5/20

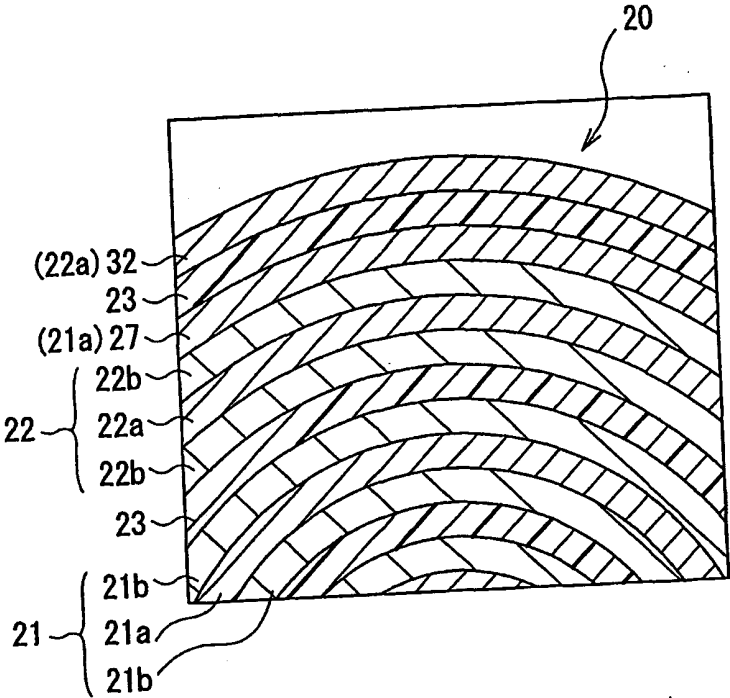
第5A図



第5B図

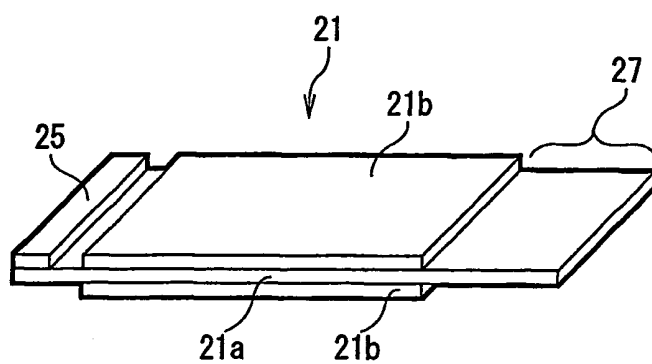


第6図

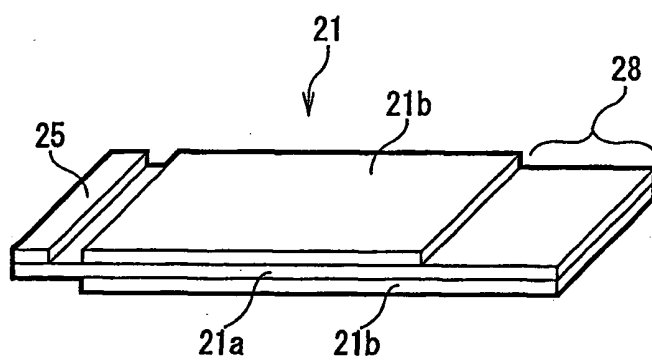


7/20

第7図

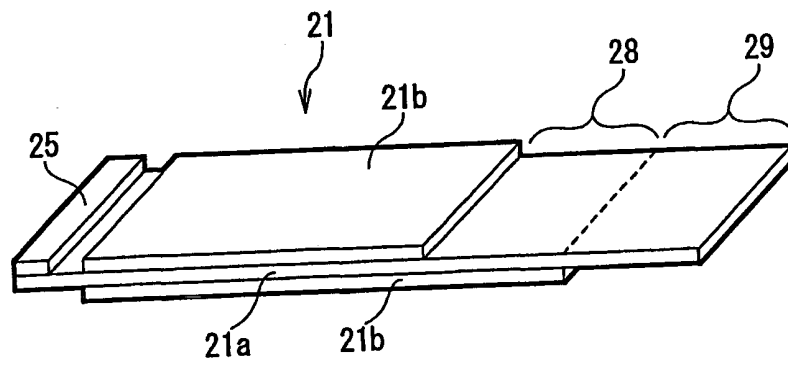


第8図

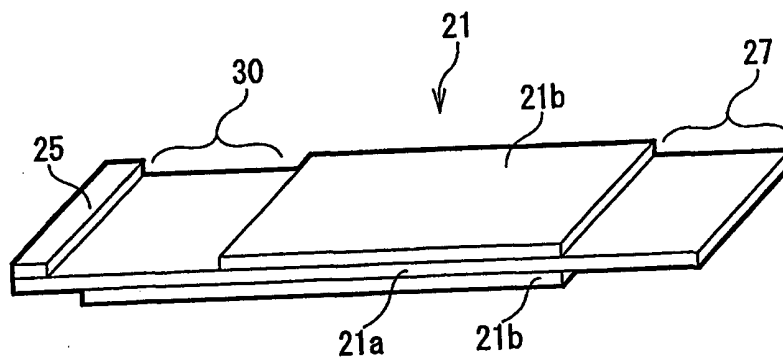


8/20

第9図

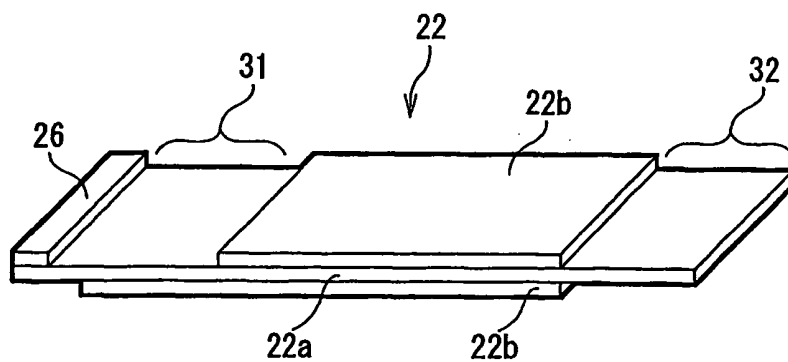


第10図

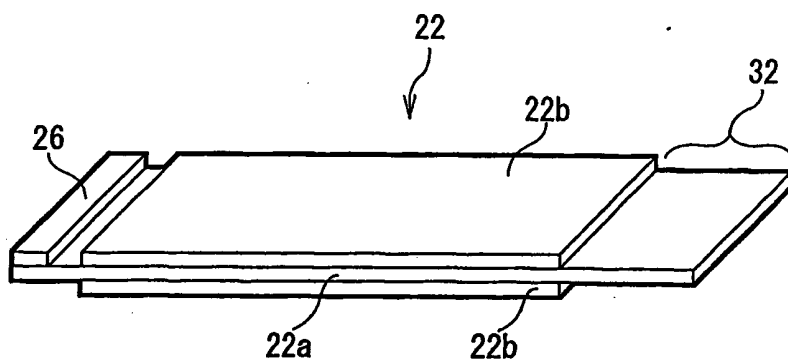


9/20

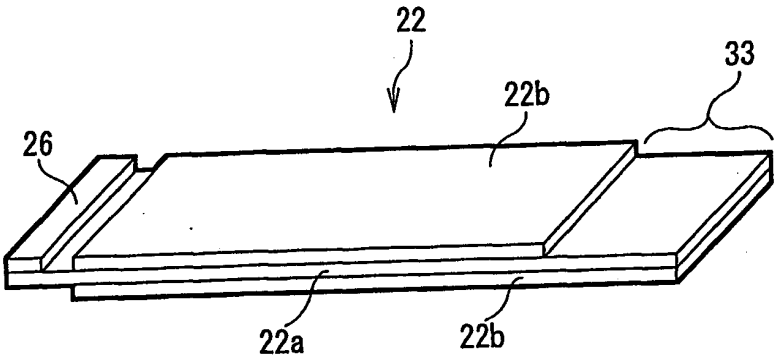
第11図



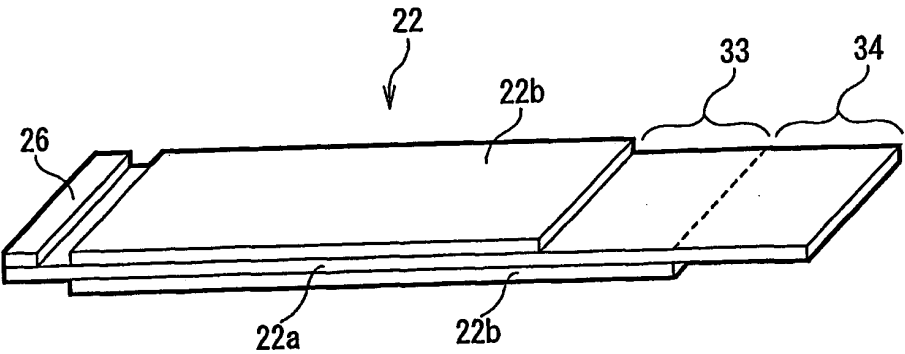
第12図



第13図

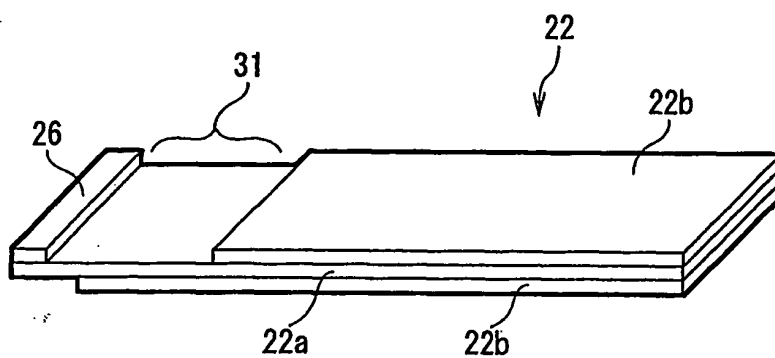


第14図



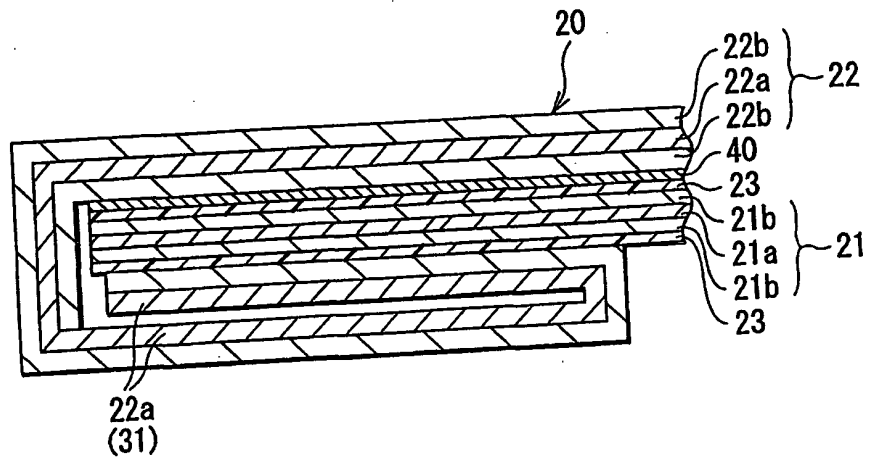
11/20

第15図



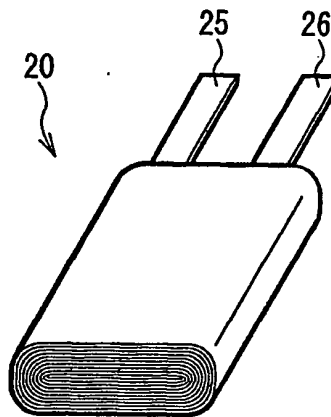
12/20

第16図

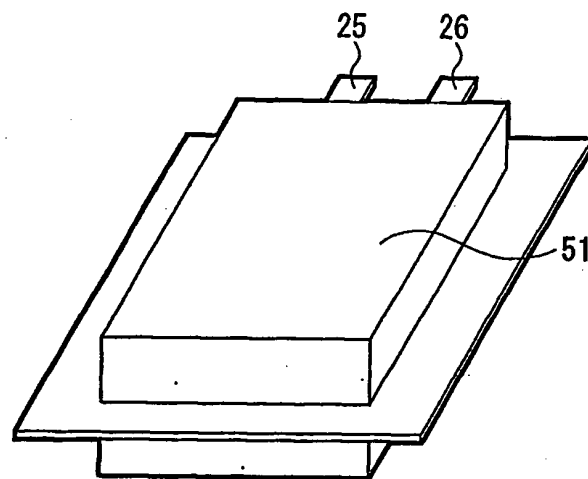


13/20

第17図



第18図



第19図

釘刺し試験時の外装材最高到達温度

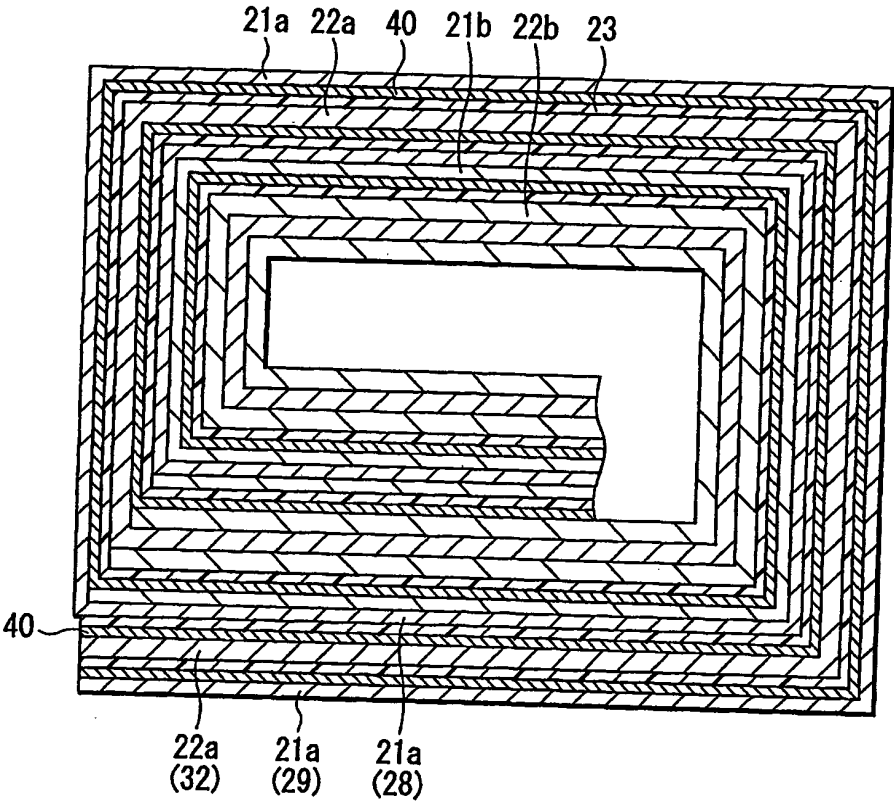
	定格容量(mAh)	エネルギー密度(Wh/l)	外装材温度(°C)
実施例 1	990	366	110
実施例 2	1020	377	115
実施例 3	1030	381	100
実施例 4	1010	374	90
実施例 5	990	366	85
比較例 1	970	359	140

第20図

釘刺し試験時の外装材最高到達温度

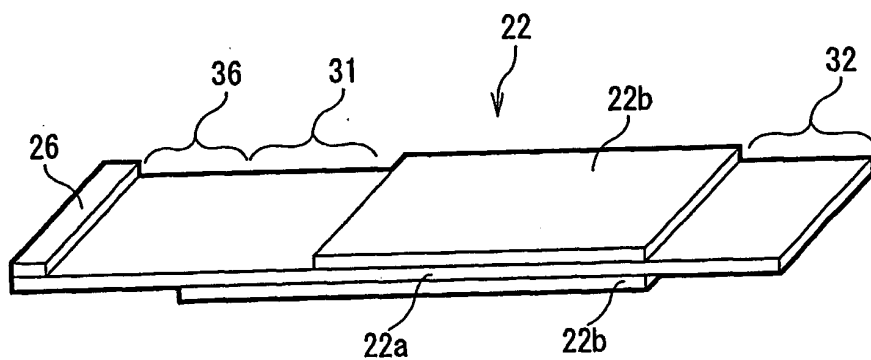
	定格容量(mAh)	エネルギー密度(Wh/l)	外装材温度(°C)
実施例 6	600	269	105
実施例 7	610	274	115
実施例 8	620	278	103
実施例 9	605	271	89
実施例10	595	267	82
比較例 2	580	260	142

第21図

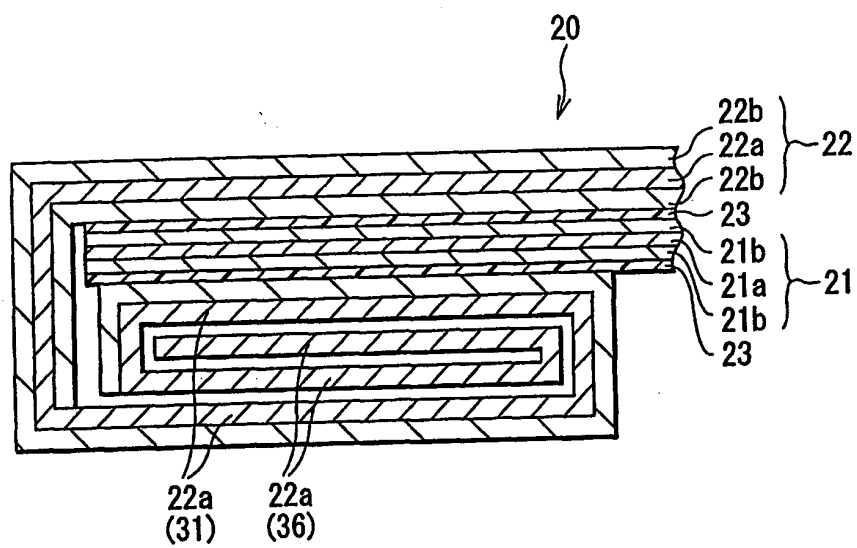


16/20

第22図

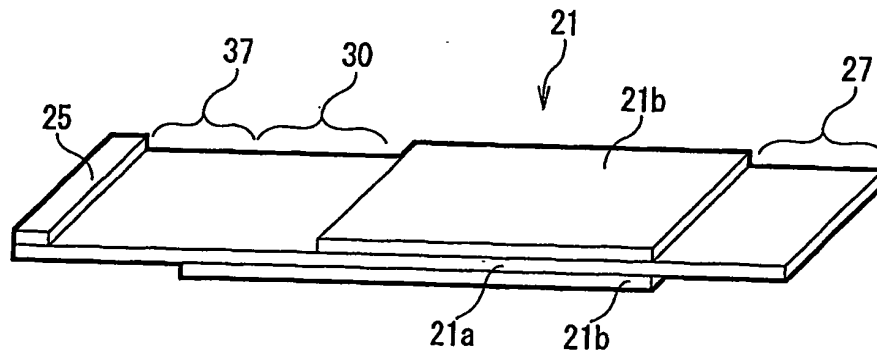


第23図

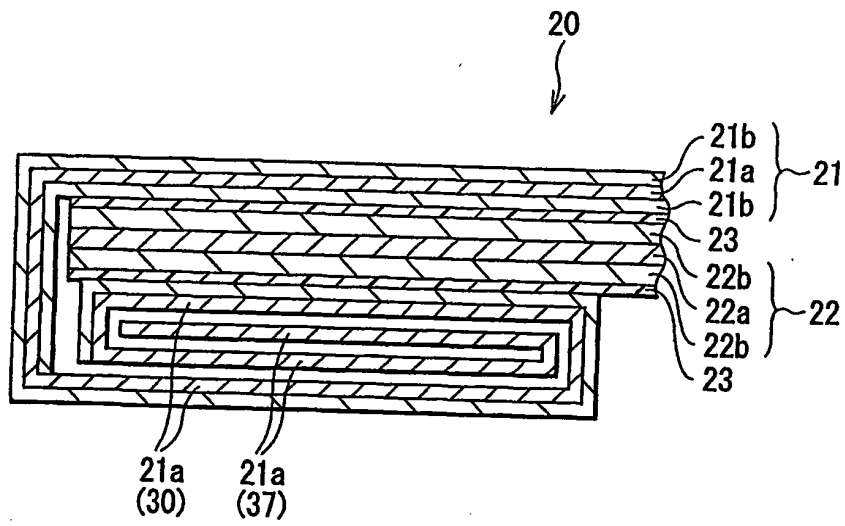


17/20

第24図

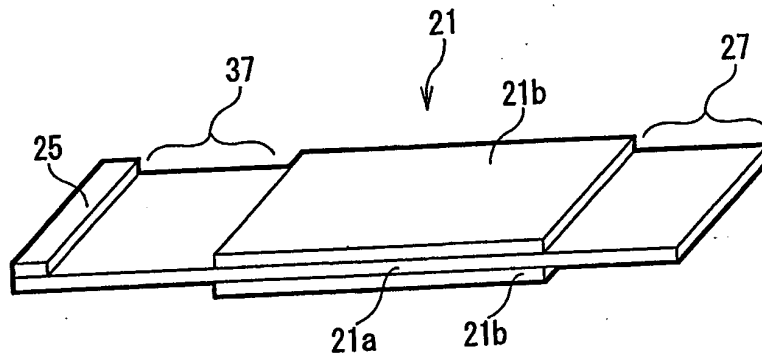


第25図

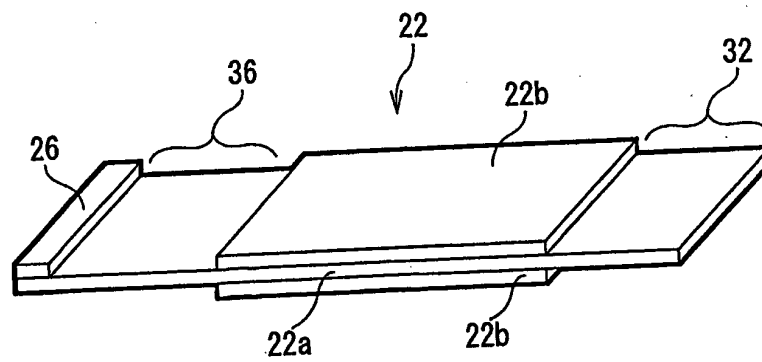


18/20

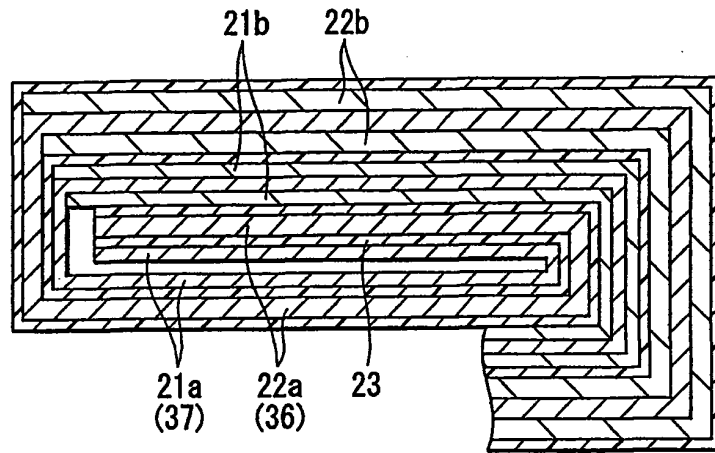
第26図



第27図

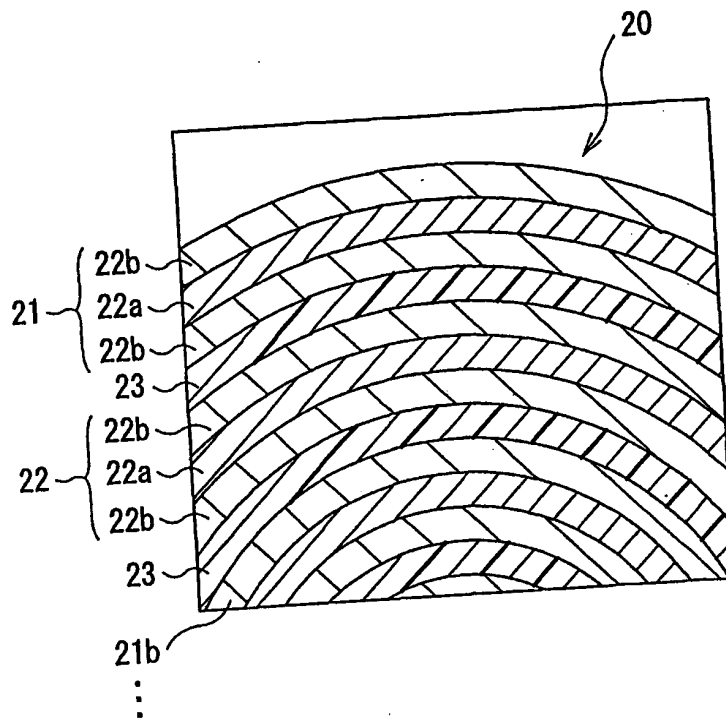


第28図



20/20

第29図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/02, 4/58, 4/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, Y	JP 2002-093464 A (Sony Corp.), 29 March, 2002 (29.03.02), Par. Nos. [0035], [0036] (Family: none)	1-24
P, Y	JP 2001-167798 A (Sony Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims 1 to 24; Par. No. [0024] & EP 1089370 A1	1-6, 9, 11-14, 17-21, 24
Y	JP 62-186474 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha, Hitachi, Ltd., Hitachi Chemical Co., Ltd., Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 14 August, 1987 (14.08.87), Claim 1; page 3, upper right column, line 9 to lower right column, line 16 (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"B" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2002 (11.06.02)Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-153542 A (Asahi Kasei Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Full text; Figs. 1 to 11 & WO 96/10273 A1 & EP 780920 A1 & US 5989743 A	1-24
Y	JP 2000-67906 A (Sony Corp.), 03 March, 2000 (03.03.00), Claim 1; Par. No. [0015] (Family: none)	1-24
Y	JP 2001-35537 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0062], [0063] (Family: none)	1,3,11-24
Y	JP 2000-21452 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	5-8,11-14, 17-21,24
Y	JP 11-144765 A (Toray Industries, Inc.), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims 1 to 2; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-4,11-14, 17-21,24
Y	JP 9-180761 A (FDK Corp.), 11 July, 1997 (11.07.97), Claims 1 to 2; Figs. 2, 3, 5, 6 (Family: none)	2,4,9,11-14, 17-21,24
A	JP 8-213053 A (Canon Inc.), 20 August, 1996 (20.08.96), Par. Nos. [0026] to [0031], [0046] to [0050] & US 5998063 A & DE 19544909 A & FR 2727794 A	1-24
A	WO 96/27910 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 September, 1996 (21.09.96), Full text & EP 817294 A1 & US 6001139 A	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M10/40, 4/02, 4/58, 4/40		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M10/40, 4/00-4/62		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, Y	JP 2002-093464 A (ソニー株式会社) 2002. 03.29, 【0035】, 【0036】 (ファミリーなし)	1-24
P, Y	JP 2001-167798 A (ソニー株式会社) 2001. 06.22, 請求項1-24, 【0024】 & EP 1089 370 A1	1-6, 9, 11-14, 17-21, 24
Y	JP 62-186474 A (昭和電工株式会社、株式会社日立製 作所、日立化成株式会社、新神戸電機株式会社) 1987.08. 14, 請求項1, 第3頁右上欄第9行~右下欄第16行	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	11.06.02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉 電話番号 03-3581-1101 内線 3477
		4X 9151

C (続き) 引用文献の カテゴリー*	関連すると認められる文献 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 (ファミリーなし)	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-153542 A (旭化成株式会社) 1996. 06. 11, 全文, 図1-11 & WO 96/10273 A1 & EP 780920 A1 & US 5989743 A	1-24
Y	JP 2000-67906 A (ソニー株式会社) 2000. 03. 03, 請求項1, 【0015】 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP 2001-35537 A (日立マクセル株式会社) 2001. 02. 09, 請求項1-2, 【0062】, 【0063】 (ファミリーなし)	1, 3, 11-24
Y	JP 2000-21452 A (松下電器産業株式会社) 2000. 01. 21, 請求項1, 図1 (ファミリーなし)	5-8, 11-14, 17-21, 24
Y	JP 11-144765 A (東レ株式会社) 1999. 05. 28, 請求項1-2, 図1-3 (ファミリーなし)	1-4, 11-14, 17-21, 24
Y	JP 9-180761 A (富士電気化学株式会社) 1997. 07. 11, 請求項1-2, 図2, 3, 5, 6 (ファミリーなし)	2, 4, 9, 11-14, 17-21, 24
A	JP 8-213053 A (キャノン株式会社) 1996. 08. 20, 【0026】~【0031】, 【0046】~【0050】 & US 5998063 A & DE 19544909 A & FR 2727794 A	1-24
A	WO 96/27910 A1 (富士写真フイルム株式会社) 1996. 09. 21, 全文 & EP 817294 A1 & US 6001139 A	1-24

THIS PAGE BLANK (USPTO)